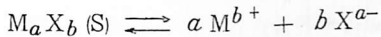


溶解平衡の実験

本田 良二

1 はじめに

イオン性の結晶が溶けないで水溶液に残存するとき、次のような平衡関係にある。



この反応の平衡定数が溶解度積 (K_{sp}) であり、次式のように表わされる。

$$K_{sp} = [M^{b+}]^a [X^{a-}]^b$$

このような溶解平衡の理論は溶液内の化学平衡を取り扱うときに欠くことができない原理のひとつであり、学校においては、実験を通して生徒に体得させることが望ましいと考えられる。生徒実験で K_{sp} を求めるには、難溶塩の飽和溶液を分析する方法¹⁾ がもっとも簡単であるが、この場合化学反応との結び付きが弱く、平衡関係を示すにはあまり良い方法とは言えない。

それに対して、濃度既知の二種類の塩水溶液を混合して目的物を沈殿させ、溶液中のイオン濃度を測定して K_{sp} を求める方法がある。このような方法でヨウ素酸銅²⁾、クロム酸銀³⁾ の K_{sp} を求める例が最近の実験書に載せられている。この場合、どちらか一方のイオン濃度を分析すれば計算によって他方のイオン濃度を求めることができる。また、一方の塩の水溶液に、他方の水溶液を滴加して K_{sp} を求める方法もある。⁴⁾⁵⁾

筆者は、銀イオンと鉛イオンの沈殿反応を調べ、臭素酸銀、ヨウ素酸銀、臭化鉛、ヨウ化鉛の K_{sp} が比較的大きく、溶液が過飽和になりにくいことを知り、 K_{sp} の測定に適していることを認め、イオンの分析方法や混合の条件などを検討し、イオン濃度が異なった条件でほぼ一定の K_{sp} を得ることができたので報告する。

2 臭素酸銀の溶解度積

臭素酸銀の溶解平衡は $AgBrO_3(S) \rightleftharpoons Ag^+ + BrO_3^-$ のように表わすことができるので、 K_{sp} は(1)式のようになる。

$$K_{sp} = [Ag^+][BrO_3^-] \dots\dots\dots (1)$$

(1) 実験

100 ml のビーカーのそれぞれに 0.10, 0.090, 0.080, 0.060 M/l の硝酸銀溶液 25 ml をとる。それぞれのビーカーに 0.10 M 臭素酸カリウム溶液 25 ml を加え、マグネチックスターラーで約 10 分間激しく攪拌する。析出した白色沈殿が底に沈むまで静置する。液温を測定した後、上澄液部分に pH メーターの甘コウ電極とガラス電極の代りに取り付けした銀電極を入れ、その間の電位差を測定する。測定値をあらかじめ作成しておいた標準曲線⁶⁾ に挿入して溶液中の銀イオン濃度を求める。次に、表一のような手順で臭素酸銀イオン濃度を計算し、(1) 式に代入して K_{sp} を得る。別に、臭素酸銀の飽和溶液を作り、前と同じ方法で銀イオン濃度を求め、 K_{sp} を得る。

(2) 結果と考察

室温（15℃）における結果の一例を表－1に示す。

表－1 臭素酸銀のKsp

№	1	2	3	4	5
Ag ⁺ 初濃度 (M/l)	0.050	0.045	0.040	0.030	飽和溶液
BrO ₃ ⁻ 初濃度 (M/l)	0.050	0.050	0.050	0.050	
Ag ⁺ 平衡濃度 (M/l)	6.03×10 ⁻³	3.98×10 ⁻³	2.93×10 ⁻³	1.585×10 ⁻³	5.14×10 ⁻³
沈殿したAg ⁺ 濃度 (M/l)	—	4.10×10 ⁻²	3.71×10 ⁻²	2.84×10 ⁻²	—
沈殿したBrO ₃ ⁻ 濃度 (M/l)	—	4.10×10 ⁻²	3.71×10 ⁻²	2.84×10 ⁻²	—
BrO ₃ ⁻ 平衡濃度 (M/l)	6.03×10 ⁻³	8.98×10 ⁻³	1.29×10 ⁻³	2.16×10 ⁻³	5.14×10 ⁻³
Ksp	3.63×10 ⁻⁵	3.57×10 ⁻⁵	3.82×10 ⁻⁵	3.43×10 ⁻⁵	2.63×10 ⁻⁵
文献値 7)	5.2×10 ⁻⁵				

銀イオンの初濃度
が変化しても、Ksp
はほぼ等しい値（
3.6±0.2×10⁻⁵）
をとる。この値が
飽和溶液の分析か
ら得られたKspよ
りいくらか大きい
のはAgNO₃ +

KBrO₃ ⇌ AgBrO₃↓ + KNO₃ のように複分解して生じた硝酸カリウムの影響によるものと考えられる。また、文献値よりもいくらか小さいのは測定温度の違いによるものと思われる。20℃で同じ実験を行なった結果では、№1で7.8×10⁻⁵のKspが得られた。

この方法は沈殿を分離する必要がなく操作が簡単であるが、精度の高いpHメーターを使用しないと分析誤差が大きくなり、結果がばらつくことがある。むしろ、チオシアン酸アンモニウムの標準液でAg⁺を滴定する方法⁸⁾がばらつきの少ない結果を与える。この際、Ag⁺濃度が小さいと滴定が困難となるので、Ag⁺初濃度をBrO₃⁻初濃度よりも大きい条件で行なった方がよい。この方法で、5.7±0.2×10⁻⁵（17℃）Kspが得られた。

ヨウ素銀のKspも電位差法で測定することができる。この場合、ヨウ素酸銀のKspは臭素酸銀のそれよりもはるかに小さいので、次のような簡易法で行なうことができる。すなわち、100 mlのビーカーに、0.01, 0.02, 0.03 M/lのヨウ素酸カリウム溶液50 mlをとり、0.1 M硝酸銀溶液2滴を加えて充分に攪拌した後、Ag⁺濃度を測定する。ヨウ素酸イオンの平衡濃度はその初濃度に等しいとおくことができ

表－2 ヨウ素銀のKsp (19±1℃)

塩水溶液	KIO ₃			KCl	K ₂ CrO ₄
初濃度 (M/l)	0.010	0.020	0.030	0.010	0.010
-log [X]	2.00	1.699	1.523	2.00	2.00
-log [Ag ⁺]	5.61	5.93	6.10	8.20	5.00
pK	7.61	7.63	7.62	10.20	12.00
Ksp	2.5×10 ⁻⁸	2.4×10 ⁻⁸	2.4×10 ⁻⁸	6.3×10 ⁻¹¹	1.0×10 ⁻¹²
文献値 7)	3.0×10 ⁻⁸			8.2×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻¹²

るので、表－2のようにして、
Kspを計算する。表のpKは
-log Ksp である。（-log Ksp
= -log [Ag⁺] - log [X⁻]）
このような方法は、塩化銀や
クロム酸銀のKspを求めるのに
も適用することができる。表－
2には、それらの測定値ものせ

たが、いずれも文献値に近く、満足すべき値であった。

3 臭化鉛の溶解度積

臭化鉛の溶解平衡は PbBr₂ ⇌ Pb²⁺ + 2Br⁻ のように表わされるので、Kspは(2)式のようなになる。
Ksp = [Pb²⁺] [Br⁻]² (2)

(1) 実験方法

100 ml のビーカーに №1 から 5 までの番号をつけ、表-3 のように 0.10 M 硝酸鉛溶液をとり、次に、蒸留水と 0.20 M 臭化カリウム溶液を加える。混合液をスターラーで約 15 分間激しく攪拌し、析出した白色沈殿を濾過で除く。液温を測定後、ろ

表-3 混合液の組成

液 10 ml を 200 ml のコニカルビーカーに移し、蒸留水 40 ml を加える。次に、pH5.0 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液※ 4 ml と指示薬としてキシローロオレンジ溶液※※ 数滴を加え 0.05 M EDTA 溶液で滴定する。終点の変色は赤紫→黄である。

Na	1	2	3	4	5
0.10 M 硝酸鉛 (ml)	2.5	2.5	2.5	2.0	1.5
蒸留水 (ml)	1.0	5	0	5	1.0
0.20 M 臭化カリ (ml)	1.5	2.0	2.5	2.5	2.5

EDTA の滴定量を v ml としたとき、溶液中の Pb^{2+} 濃度は $v(\text{ml}) \times 0.05 \times 0.1 (\text{M/l})$ で求められる。次に、 Br^- 濃度を表-4 の手順で求め、(2) 式に代入して K_{sp} を計算する。臭化鉛の飽和溶液についても Pb^{2+} 濃度を分析して K_{sp} を求める。

※ 1 M 酢酸と 1 M 酢酸ナトリウム溶液の等量混合液

※※ 0.1 % 水溶液

(2) 結果と考察

室温 (15°C) における結果の一例を表-4 に示す。

表-4 臭化鉛の溶解度積

Na	1	2	3	4	5	6	7
Pb^{2+} 初濃度 (M/l)	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	飽和溶液	0.1 M KNO_3
Br^- 初濃度 (M/l)	0.06	0.08	0.10	0.10	0.10		中の飽和溶液
Pb^{2+} 平衡濃度 (M/l)	4.085×10^{-2}	3.245×10^{-2}	2.48×10^{-2}	1.755×10^{-2}	1.195×10^{-2}	1.925×10^{-2}	2.30×10^{-2}
沈殿した Pb^{2+} 濃度 (M/l)	0.915×10^{-2}	1.755×10^{-2}	—	2.245×10^{-2}	1.805×10^{-2}	—	—
沈殿した Br^- 濃度 (M/l)	1.83×10^{-2}	3.51×10^{-2}	—	4.49×10^{-2}	3.61×10^{-2}	—	—
Br^- 平衡濃度 (M/l)	4.17×10^{-2}	4.49×10^{-2}	4.96×10^{-2}	5.51×10^{-2}	6.39×10^{-2}	3.85×10^{-2}	4.60×10^{-2}
K_{sp}	7.10×10^{-5}	6.56×10^{-5}	6.10×10^{-5}	5.35×10^{-5}	4.88×10^{-5}	2.86×10^{-5}	4.86×10^{-5}
μ	0.207	0.194	0.187	0.162	0.142	0.058	—
文献値 η	3.9×10^{-5}						

5 つの K_{sp} は $5 \sim 7 \times 10^{-5}$ の範囲にあり、 K_{sp} の測定の実験としては割合良い一致である。この値は同じ温度で飽和溶液を分析して得られた K_{sp} よりもかなり大きい値であるが、これは複分解によって生じた硝酸カリウムの影響によるものと考えられる。0.10 M KNO_3 溶液に臭化鉛を飽和させた溶液を分析して得られた K_{sp} は №1 ~ 5 の K_{sp} にかなり近い値になった。これらの事実は溶液中のイオン強度が K_{sp} にかなり影響を与えていることを示している。イオン強度 (μ) は $\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ から求められる。それぞれの場合のイオン強度を計算して表に記した。イオン強度が増すと共に、 K_{sp} は大きくなる傾向にあるが、これはイオン強度と $pK (-\log K_{sp})$ の関係式からも予想されたことである (3 式)。

$$pK = pK' - \frac{3.0\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \dots\dots\dots (3)$$

生徒実験で一定の K_{sp} を得るには適当な濃度の塩を添加してイオン強度を一定に保つことが必要である。しかし、上の実験のように、 K_{sp} が大体等しいことを示したのち、 K_{sp} のわずかな違いはイオン濃度の違いによるものではないかという推論を引き出す方がより良いように思われる。

4 ヨウ化鉛の溶解度積

ヨウ化鉛の溶解平衡は $PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 I^-$ のように表わされるので、 K_{sp} は (4) 式のようになる。

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^{-}]^2$$

(1) 実験方法

100 ml のビーカーに 0.010 M 硝酸鉛 25 ml をとる。0.020, 0.018, 0.016, 0.012 M ヨウ化カリウム溶液 25 ml を別々に加え、スターラーで約 15 分間激しく攪拌する。液温測定後、ろ液 10 ml を 25 ml のメスフラスコにとり、1 M 亜硝酸カリウム溶液 1.5 ml と 6 M 硝酸 1 ml を加えてヨウ素を遊離させ、25 ml に希釈し、光電比色計を用い、470 mμ での吸光度を測定する。あらかじめ標準の KI 溶液を使って作成しておいた標準曲線に挿入して溶液中の I^{-} 濃度を求め、表-5 のようにして K_{sp} を計算する。

(2) 結果と考察

室温 (16°C) で得られた結果の一例を表-5 に示す。

表-5 ヨウ化鉛の溶解度積

NO	1	2	3	4	5	6
Pb^{2+} の初濃度 (M/l)	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	飽和溶液	0.01 M KNO_3 中の飽和溶液
I^{-} の初濃度 (M/l)	10.0×10^{-3}	9.0×10^{-3}	8.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}		
I^{-} の平衡濃度 (M/l)	2.76×10^{-3}	2.50×10^{-3}	2.25×10^{-3}	1.93×10^{-3}	2.39×10^{-3}	2.74×10^{-3}
沈殿した I^{-} 濃度 (M/l)	—	6.50×10^{-3}	5.75×10^{-3}	4.07×10^{-3}	—	—
沈殿した Pb^{2+} 濃度 (M/l)	—	3.25×10^{-3}	2.88×10^{-3}	2.035×10^{-3}	—	—
Pb^{2+} の平衡濃度 (M/l)	1.38×10^{-3}	1.75×10^{-3}	2.12×10^{-3}	2.965×10^{-3}	1.20×10^{-3}	1.37×10^{-3}
K_{sp}	1.05×10^{-8}	1.09×10^{-8}	1.08×10^{-8}	1.11×10^{-8}	6.85×10^{-9}	1.03×10^{-8}
文献値 7)	7.1×10^{-9}					

4 つの K_{sp} は $1.05 \sim 1.11 \times 10^{-8}$ の範囲であり、非常に良く一致した。臭化鉛の場合と同じように I^{-} 濃度が減少すると共に K_{sp} は少し大きくなる傾向にある。同じ温度で飽和溶液を分析して得られた K_{sp} がそれより小さいのは、複分解によって生じた硝酸カリウムの影響によるものと思われるが、このことは、0.01 M 硝酸カリウム溶液中におけるヨウ化鉛の K_{sp} が $1 \sim 4$ の K_{sp} に大体等しくなることから確かめられた。 Pb^{2+} に対して I^{-} が過剰に存在する条件では、両者の間の錯形成反応が顕著になる可能性があるのを避けるべきである。キシロールオレンジを指示薬とするキレート滴定法で Pb^{2+} を分析して K_{sp} を求めることもできる。この場合、 Pb^{2+} 濃度はかなり小さいので、0.01 M EDTA 溶液を用いなければいけない。

これらの実験はいずれも溶解平衡の原理を示すのに極めて適切な実験である。生徒実験では、限られた時間内で終わらせるため、各グループに飽和溶液と混合液の一つを与えるとよい。結果の比較を容易にするため、各グループがなるべく同じ温度で実験することが望ましい。結果のくわしい検討は K_{sp} とイオン強度、温度などの関係について、新たな疑問と探究の必要性を生み出すものと思われる。

なお、この研究には昭和 44 年度文部省科学研究補助金の一部を使用した。

文 献

- 1) ケムス化学 実験の手びき P44 共立
- 2) M.J. Sienko ; 実験化学, P141, 好学社 (1968)
- 3) E.J. Slowinski ; Chemical Principles in the Laboratory P165, W.B. Saunders (1969)
- 4) R.C. Goodman ; J.Chem. Educ. 42(1965) 104
- 5) W.R. Carmody ; J.Chem. Educ. 36 (1959) 125
- 6) 本田良二, 新潟県立教育センター 研究集録 理科研究編 2 (1969) 35
- 7) 日本科学会編 ; 化学便覧, P1337, 丸善 (1966)
- 8) 高木誠司 ; 定量分析の実験と計算 2, P280, 共立 (1969)